



РСТ

МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ
С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

| | | |
|--|----|--|
| (51) Международная классификация изобретения: C01G 23/047, 23/07, B05B 7/18, B01J 2/00, H05B 7/20, H05H 1/42 | A1 | (11) Номер международной публикации: WO 97/19895 (43) Дата международной публикации: 5 июня 1997 (05.06.97) |
|--|----|--|

| | |
|--|---|
| (21) Номер международной заявки: PCT/RU95/00254 (22) Дата международной подачи: 27 ноября 1995 (27.11.95) | (RU)]. ЛЕВЕНБЕРГ Павел Наумович; 400057 Волгоград, ул. Шумилова, д. 27, кв. 4 (RU) [LEVENBERG, Pavel Naumovich, Volgograd (RU)]. ПЕШКОВ Владимир Васильевич; 400057 Волгоград, ул. Писемского, д. 10, кв. 6 (RU) [PESHKOV, Vladimir Vasilievich, Volgograd (RU)]. ГОРОВОЙ Юрий Михайлович; 334815 Феодосия, Крым, б. Старшинова, д. 10, кв. 58 (UA) [GOROVOI, Jury Mikhailovich, Feodosiya (UA)]. ВЫСОЦКИЙ Григорий Григорьевич; 400057 Волгоград, ул. Шумилова, д. 27, кв. 10 (RU) [VYSOTSKY, Grigory Grigorievich, Volgograd (RU)]. |
| (71) Заявитель: ВОЛГОГРАДСКОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО ОТКРЫТОГО ТИПА "ХИМПРОМ" [RU/RU]; 400057 Волгоград, ул. Промысловая, д. 23 (RU) [VOLGOGRADSKOE AKTSIONERNOE OBSCHESTVO OTKRYTOGO TIPIA "KHIMPROM", Volgograd (RU)]. | (81) Указанные государства: AU, BR, KR, европейский патент (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |

Опубликована

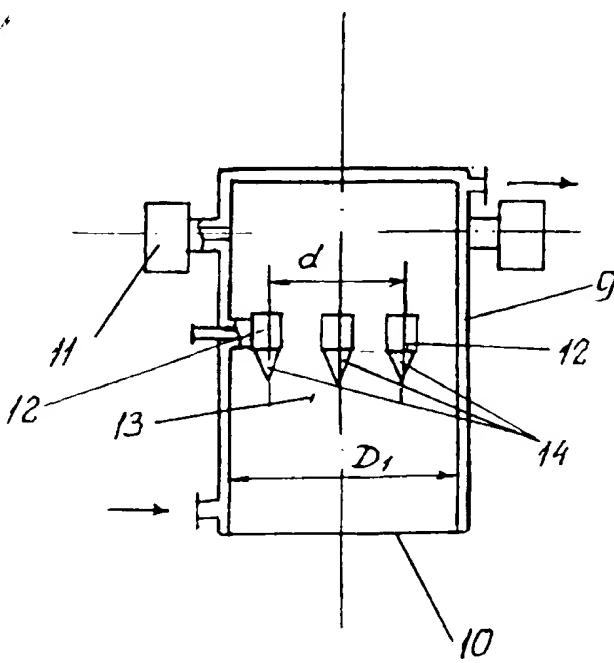
С отчетом о международном поиске.

(54) Title: PROCESS FOR OBTAINING TITANIUM DIOXIDE AND A PLASMO-CHEMICAL REACTOR FOR CARRYING OUT SAID PROCESS

(54) Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА И ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

(57) Abstract

The proposed process for obtaining titanium dioxide involves the generation of a plasma from oxygen or oxygen-containing gas, introduction of liquid titanium tetrachloride into a plasma stream, the temperature of which is between 1500 and 3500 °C, the ratio of the respective molar flow rates of oxygen and titanium tetrachloride being between 1.05 and 1.5, subsequent oxidation of the titanium tetrachloride in the plasma, quenching of the reaction products initially at a temperature T_r of between 1000 and 1600 °C down to a temperature T , equal to $(0.5-0.7)T_r$, T_r being the reaction product temperature and T_2 the cooling temperature. This is followed by cooling of the reaction products and separation of the target product. Between 5 and 50 % of the total quantity of oxygen should be introduced directly into the reaction zone. The process is carried out in a plasmo-chemical reactor comprising an axially symmetrical body (9) with an outlet aperture (10) in its lower part, a plasma generator (11) mounted in the upper part and jets (12) arranged below the plasma generator on one level and evenly spaced within the confines of the central zone of the housing's cross section, the diameter "d" of said central zone being equal to $(0.6-0.9)D_1$, where D_1 is the internal diameter of the housing. Nozzles (14) of the jets are directed towards the outlet aperture. The plasma generator (11) can take the form of one or more plasmotrons.



Способ получения диоксида титана включает генерацию плазмы кислорода или кислородсодержащего газа, введение тетрахлорида титана в жидкое состояние в плазменный поток при температуре последнего $T_1 = 1500 + 3500^{\circ}\text{C}$ и при соотношении молярных расходов кислорода и тетрахлорида титана от 1,05 до 1,5 с последующим окислением тетрахлорида титана в плазме, закалку продуктов реакции с температурой $T_p = 1000 + 1600^{\circ}\text{C}$ до температуры $T_3 = (0,5 \pm 0,7) T_p$, где T_p – температура продуктов реакции; T_3 – температура закалки, охлаждение продуктов реакции и отделение цевого продукта. При этом от 5 до 50% от общего количества кислорода желательно вводить непосредственно в зону реакции. Способ реализуется в плазмохимическом реакторе, содержащем осесимметричный корпус (9) с выходным отверстием (10) в нижней его части, генератор (II) плазмы, установленный в верхней части и форсунки (12), размещенные ниже генератора плазмы на одном уровне равномерно в пределах центральной зоны поперечного сечения корпуса, диаметр "d" которой составляет $d = (0,6 \div 0,9) D_f$, где D_f – внутренний диаметр корпуса. Сопла (14) форсунок направлены в сторону выходного отверстия. Генератор (II) плазмы может быть выполнен в виде одного или нескольких плазмотронов.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

| | | | | | |
|----|----------------------------------|----|--|----|---------------------------|
| AT | Австрия | FI | Финляндия | MR | Мавритания |
| AU | Австралия | FR | Франция | MW | Мали |
| BB | Барбадос | GA | Габон | NE | Нигер |
| BE | Бельгия | GB | Великобритания | NL | Нидерланды |
| BF | Буркина Фасо | GN | Гвинея | NO | Норвегия |
| BG | Болгария | GR | Греция | NZ | Новая Зеландия |
| BJ | Бенин | HU | Венгрия | PL | Польша |
| BR | Бразилия | IE | Ирландия | PT | Португалия |
| CA | Канада | IT | Италия | RO | Румыния |
| CF | Центральноафриканская Республика | JP | Япония | RU | Российская Федерация |
| BY | Беларусь | KP | Корейская Народно-Демократическая Республика | SD | Судан |
| CG | Конго | KR | Корейская Республика | SE | Швеция |
| CH | Швейцария | KZ | Казахстан | SI | Словения |
| CI | Кот д'Ивуар | LI | Лихтенштейн | SK | Словакия |
| CM | Камерун | LK | Шри-Ланка | SN | Сенегал |
| CN | Китай | LU | Люксембург | TD | Чад |
| CS | Чехословакия | LV | Латвия | TG | Того |
| CZ | Чешская Республика | MC | Монако | UA | Украина |
| DE | Германия | MG | Мадагаскар | US | Соединенные Штаты Америки |
| DK | Дания | ML | Мали | UZ | Узбекистан |
| ES | Испания | MN | Монголия | VN | Вьетнам |

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА И ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Изобретение относится к химической технологии, а именно – к технологии получения соединений металлов и может быть использовано в производстве диоксида титана, применяемого в качестве пигмента в лакокрасочной промышленности, а также при изготовлении бумаги, искусственных волокон и пластмасс.

10

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Широко известен способ получения диоксида титана, основанный на парофазном окислении тетрахлорида титана, который включает формирование потока плазменного теплоносителя с температурой $3000 \pm 12000^{\circ}\text{C}$, нагрев плазменным теплоносителем (азотом) исходных реагентов (кислорода и тетрахлорида титана) в газообразном состоянии соответственно до $1200 \pm 2100^{\circ}\text{C}$ и $900 \pm 1200^{\circ}\text{C}$, смешение компонентов с окислением тетрахлорида титана при температуре $800 \pm 3000^{\circ}\text{C}$ в присутствии добавки хлористого алюминия и охлаждение образовавшихся продуктов реакции (см. Патент США № 3275411, кл.23-202, 1966 г.).

Однако данный способ не позволяет получить целевой продукт с высоким содержанием диоксида титана, имеющего кристаллическую структуру в форме рутила, который более устойчив к воздействию солнечного излучения и других факторов внешней среды и обеспечивает лучшие характеристики при использовании его в качестве пигмента.

Более перспективным с точки зрения повышения качества целевого продукта является способ, включающий генерацию плазмы кислорода или кислородсодержащего газа, смешение исходных реагентов путем введения в плазменный поток тетрахлорида титана в жидкому состоянию, последующее окисление тетрахлорида тита-

на в плазме, охлаждение образовавшихся продуктов реакции и отделение целевого продукта (см. Заявку Франции № 218699, кл. C 01 G 23/00, 1974 г.). При 5 этом в плазму кислорода или кислородсодержащего газа вводят пары хлористого алюминия в количестве 1-4% от массы тетрахлорида титана, при окислении которых образуются частицы оксида алюминия, служащие центрами образования кристаллов диоксида титана 10 ручильной формы, что существенно повышает содержание последнего в целевом продукте, но приводит к усложнению технологии и концентрации плазмохимического реактора, в котором осуществляется способ.

Известен плазмохимический реактор, предназначенный для осуществления ряда плазмохимических процессов, например, крекинга углеводородов, который может быть использован для получения диоксида титана окислением тетрахлорида титана в плазме кислородсодержащего газа, содержащий осесимметричный корпус 15 с выходным отверстием в нижней его части, генератор плазмы, установленный в верхней части корпуса и систему форсунок для ввода реагентов, размещенных ниже генератора плазмы, которые формируют зону реакции (см. Патент ФРГ № 2351051, кл. B 01 J 1/00, 1977 г.). 20 Форсунки установлены в боковой стенке корпуса группами на разных уровнях, причем форсунки каждой группы размещены на одном уровне равномерно по периметру корпуса, а выходные сопла форсунок направлены тангенциально по отношению к осевому плазменному потоку, 25

30 Наличие нескольких форсунок и размещение их на одном уровне позволяет интенсифицировать процесс перемешивания плазменного потока с исходными реагентами в месте их ввода, что является одним из условий успешного осуществления ряда плазмохимических 35 процессов, к которым относится и процесс получения диоксида титана.

Однако при использовании для получения диоксида титана известного плазмохимического реактора с форсунками, установленными в стенке корпуса, на внутренней поверхности последнего образуются наросты из спекшегося диоксида титана, что приводит к нарушению устойчивости процесса, снижению выхода целевого продукта и его качества.

РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение направлено на повышение технологичности способа получения диоксида титана с увеличением содержания рутильной формы в целевом продукте и создание эффективного плазмохимического реактора для его осуществления, обеспечивающего устойчивость процесса и высокое качество продукта.

Решение поставленной задачи обеспечивается тем, что в способе получения диоксида титана, включающем генерацию плазмы кислорода или кислородсодержащего газа, введение в плазменный поток тетрахлорида титана в жидкому состоянии, последующее окисление тетрахлорида титана в плазме, охлаждение образовавшихся продуктов реакции и отделение целевого продукта, согласно изобретению, тетрахлорид титана вводят в плазменный поток при температуре последнего $1500\div3500^{\circ}\text{C}$ и при соотношении молярных расходов кислорода и тетрахлорида титана от 1,05 до 1,5, а перед охлаждением продукты реакции с температурой $T_p = 1000\div1600^{\circ}\text{C}$ подвергают закалке до температуры $T_3 = (0,5\div0,7) T_p$, где T_p – температура продуктов реакции; T_3 – температура закалки.

При этом от 5 до 50% от общего количества кислорода вводят непосредственно в зону реакции окисления тетрахлорида титана.

Кроме того, в плазмохимическом реакторе, содержащем осесимметричный корпус с выходным отверстием в

- 4 -

нижней его части, генератор плазмы, установленный в верхней части корпуса и форсунки для ввода исходных реагентов, размещенные ниже генератора плазмы на одном уровне, согласно изобретению, форсунки выполнены охлаждаемыми и размещены в полости корпуса равномерно в пределах центральной зоны его поперечного сечения, причем сопла форсунок направлены в сторону выходного отверстия корпуса.

10 Предпочтительно, чтобы диаметр центральной зоны поперечного сечения корпуса, в котором установлены форсунки, составлял от 0,6 до 0,9 от внутреннего диаметра корпуса.

15 Также предпочтительно, чтобы форсунки охлаждались водой.

Целесообразно, чтобы генератор плазмы был выполнен, по крайней мере, в виде двух плазмотронов.

20 Проведение процесса окисления тетрахлорида титана в предложенном диапазоне режимных параметров и наличие дополнительной операции – закалки продуктов реакции – обеспечивает содержание в целевом продукте не менее 95% диоксида титана в рутильной форме.

Повышению качества целевого продукта способствует и отсутствие наростов на стенках корпуса реактора, что обусловлено предложенным размещением форсунок, предназначенных для распыливания жидкого тетрахлорида титана, в полости корпуса реактора на одном уровне в пределах центральной зоны его поперечного сечения, диаметр которой составляет от 0,6 до 0,9 от внутреннего диаметра корпуса, а также ориентацией сопел форсунок в направлении выходного отверстия корпуса, и не следует с очевидностью из предшествующего уровня техники.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

35 На фиг. I представлена блок-схема установки для получения диоксида титана согласно заявленному спо-

- 5 -

собу, а на фиг.2 изображен общий вид заявленного плазмохимического реактора.

ЛУЧШИЙ ВАРИАНТ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

5 Предложенный способ получения диоксида титана реализуется на установке (фиг.1), которая состоит из плазмохимического реактора I, закалочной камеры 2, теплообменника 3 и блока 4 разделения продуктов реакции, содержащего последовательно включенные циклоны 5 и тканевые фильтры 6. Жидкий тетрахлорид титана подают в плазмохимический реактор I из расходной емкости 7 посредством насоса 8.

10 Плазмохимический реактор I (см.фиг.2) содержит осесимметричный корпус 9 с выходным отверстием 10, генератор II плазмы, выполненный из одного или не- скольких равномерно расположенных по периметру верхней части корпуса 9 плазмотронов, водоохлаждаемые форсунки 12, установленные в полости корпуса 9 ниже генератора II плазмы на одном уровне, которые формируют зону 13 реакции. При этом сопла 14 форсунок 12 направлены в сторону выходного отверстия 10, а диаметр "d" центральной зоны поперечного сечения корпуса 9, в котором размещены форсунки 12, равен $d = (0,6 \div 0,9) D_4$, где D_4 – внутренний диаметр корпуса 9.

15 Способ получения диоксида титана осуществляется следующим образом.

20 Кислород или кислородсодержащий газ непрерывно подают в плазмотроны генератора II плазмы плазмохимического реактора I, где за счет нагрева при прохождении через электрическую дугу образуется плазма кислорода или кислородсодержащего газа с температурой $1500 \div 3500^{\circ}\text{C}$.

25 В плазменный поток, протекающий внутри корпуса 9 от плазмотронов II к выходному отверстию 10, вво-

дят тетрахлорид титана, который в жидким состоянии с помощью насоса 8 подают из расходной емкости 7 и распыливают водоохлаждаемыми форсунками 12 в осевом 5 направлении спутно с потоком плазмы. Расходы кислорода и тетрахлорида титана регулируются таким образом, что отношение молярных расходов кислорода и тетрахлорида титана находится в диапазоне от 1,05 до 1,5. При этом от 5 до 50% от общего расхода кислорода можно вводить непосредственно в зону 13 реакции, где протекает процесс окисления тетрахлорида титана, 10 через форсунки 12 с целью улучшения качества распыливания тетрахлорида титана.

Распыленный форсунками 12 на мелкие капли тетрахлорид титана в зоне 13 реакции смешивается с плазменным потоком, капли тетрахлорида титана под действием высокой температуры нагреваются и испаряются. Пары тетрахлорида титана окисляются кислородом с образованием диоксида титана и хлора. 15

Продукты реакции окисления тетрахлорида титана с температурой $T_p = 1000 \div 1600^{\circ}\text{C}$ из плазмохимического реактора I через выходное отверстие 10 поступают в закалочную камеру 2, где подвергаются закалке. Закалочная камера представляет собой сосуд с водоохлаждаемыми стенками, диаметр " D_2 " которого превышает 20 диаметр " D_1 " корпуса 9 плазмохимического реактора I. В закалочную камеру 2 подают закалочный газ, в качестве которого может быть использована охлажденная газовая фаза продуктов реакции (оборотный хлорный газ). При смешении закалочного газа и поступающих из плазмохимического реактора I продуктов реакции происходит быстрое охлаждение последних до температуры $T_3 = (0,5 \div 0,7) T_p$, где T_p – температура продуктов реакции, лежащая в диапазоне $1000 \div 1600^{\circ}\text{C}$, в 25 результате чего прекращается рост частиц диоксида титана и образование жестких конгломератов из этих частиц. В закалочной камере 2 происходит осаждение 30

35

наиболее крупных фракций частиц диоксида титана, составляющих до 10% от общего его количества.

Из закалочной камеры 2 продукты реакции в виде пылегазового потока поступают в теплообменник 3 для окончательного охлаждения. Основное отделение целевого продукта – диоксида титана – происходит в блоке 4 при последовательном прохождении циклонов 5, в каждом из которых осаждается до 60% от поступающего количества диоксида титана, а затем тканевых (рукавных) фильтров 6, в каждом из которых задерживается более 80% от оставшегося количества диоксида титана. На выходе из последнего тканевого фильтра газовая фаза пылегазового потока (хлор – газ) разделяется на два потока, один из которых в качестве оборотного хлор – газа направляется в закалочную камеру 2, а второй – на регенерацию хлора. Объемная концентрация хлора в хлор – газе составляет от 70 до 90%.

ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРИМЕНИМОСТЬ

Реализация настоящего изобретения была осуществлена при режимных параметрах, приведенных в табл. I при следующих характерных условиях.

Пример 1.

Генератор II плазмы имеет один плазмотрон мощностью 395 квт, в который непрерывно подают кислород с расходом 224 кг/ч. В закалочной камере 2 в качестве закалочного газа используется оборотный хлор – газ. В водоохлаждаемом теплообменнике 3 пылегазовый поток охлаждается до температуры 160°C. Полученные твердые фракции диоксида титата содержат более 70% частиц, размером до 0,4 мкм, и менее 1,0% частиц, размером более 1,0 мкм.

Пример 2.

Условия проведения процесса такие же, как в примере I, но кислород вводят двумя потоками: один – с

- 8 -

Таблица I

| Мощность плазмотрона, кВт | Напряже- ние | Расход кислорода, кг/ч | Массовая до- ля кислоро- да, введен- ного в зону реакции, кг/ч | Отношение молярных сводов кис- лорода и те- трахлорида титана | Температура плазмы, °С |
|---------------------------------|-----------------|---------------------------|---|--|------------------------------|
| | | | | | |
| 1 | 395 | 224 | - | II04 | 1,20 |
| 2 | 395 | 212,8 | 11,2 | II04 | 1,20 |
| 3 | 395 | 112 | 112 | II04 | 1,20 |
| 4 | 880 | 282 | - | II04 | 1,52 |
| 5 | 550 | 195 | - | II04 | 1,05 |
| 6 | 190 | 224 | - | II04 | 1,20 |
| 7 | 770 | 224 | - | II04 | 1,32 |

Продолжение таблицы I

| Номер последовательности | Температура продуктов реакции - T_p , °C | Расход хлор- га- за на за- калку, кг/ч | Отношение температуры закалки- ки- T_z , °C | Газо- тур- T_g/T_p | Выход хлор-газа, кг/ч | Объемная концент- рация хло- рида в хлор- диоксида газе, % | Вход титана, кг/ч | Содержа- ние рути- ла, % |
|-----------------------------|--|--|---|----------------------------|-----------------------------|---|-------------------------|--------------------------------|
| | | | | | | | | |
| -9- | -10- | -11- | -12- | -13- | -14- | -15- | -16- | - |
| 1 | 1300 | 650 | 0,5 | 868 | 88,9 | 455 | 98 | - |
| 2 | 1300 | 650 | 0,5 | 868 | 88,9 | 455 | 98 | - |
| 3 | 1300 | 650 | 0,5 | 868 | 88,9 | 455 | 98 | - |
| 4 | 1600 | 2800 | 0,6 | 930 | 78,1 | 455 | 98 | - |
| 5 | 1400 | 1260 | 0,62 | 844 | 95,6 | 455 | 97 | - |
| 6 | 1000 | 540 | 0,7 | 868 | 88,9 | 455 | 95 | - |
| 7 | 1250 | 1700 | 0,58 | 1700 | 25,7 | 455 | 96 | - |

- 10 -

расходом 212,8 кг/ч подают в генератор II плазмы, а второй - с расходом 11,2 кг/ч подают в зону I3 реакции.

5 Пример 3.

Условия проведения процесса такие же, что и в примере 2, но в зону I3 реакции вводят поток кислорода с расходом 112 кг/ч.

Пример 4.

10 Условия проведения процесса такие же, как и в примере I, но генератор II плазмы содержит два плазмотрона, мощностью по 440 квт каждый. Частицы диоксида титана получаются преимущественно сферической формы.

15 Пример 5,

Условия проведения процесса такие же, как и в примере I, но плазмotron генератора II плазмы имеет мощность 550 квт.

Пример 6.

20 Условия проведения процесса такие же, как и в примере I, но плазмotron генератора II плазмы имеет мощность 190 квт, что и определяет относительно низкое содержание в целевом продукте рутильной формы диоксида титана.

25 Пример 7.

В генератор II плазмы, который имеет два плазмотрона, мощностью по 375 квт каждый, подают кислородсодержащий газ - воздух с расходом 1050 кг/ч, при этом расход кислорода составляет 244 кг/ч.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения диоксида титана, включающий генерацию плазмы кислорода или кислородсодержащего газа, введение в плазменный поток тетрахлорида титана в жидким состоянии, последующее окисление тетрахлорида титана в плазме, охлаждение образовавшихся продуктов реакции и отделение целевого продукта, характеризующийся тем, что тетрахлорид титана вводят в плазменный поток при температуре последнего $1500\div3500^{\circ}\text{C}$ и при соотношении молярных расходов кислорода и тетрахлорида титана от 1,05 до 1,5, а перед охлаждением продукты реакции с температурой $T_p = 1000\div1600^{\circ}\text{C}$ подвергают закалке до температуры $T_3 = (0,5\div0,7) T_p$, где T_p – температура продуктов реакции; T_3 – температура закалки.

2. Способ получения диоксида титана по п.1, характеризующийся тем, что от 5 до 50% от общего количества кислорода вводят непосредственно в зону реакции.

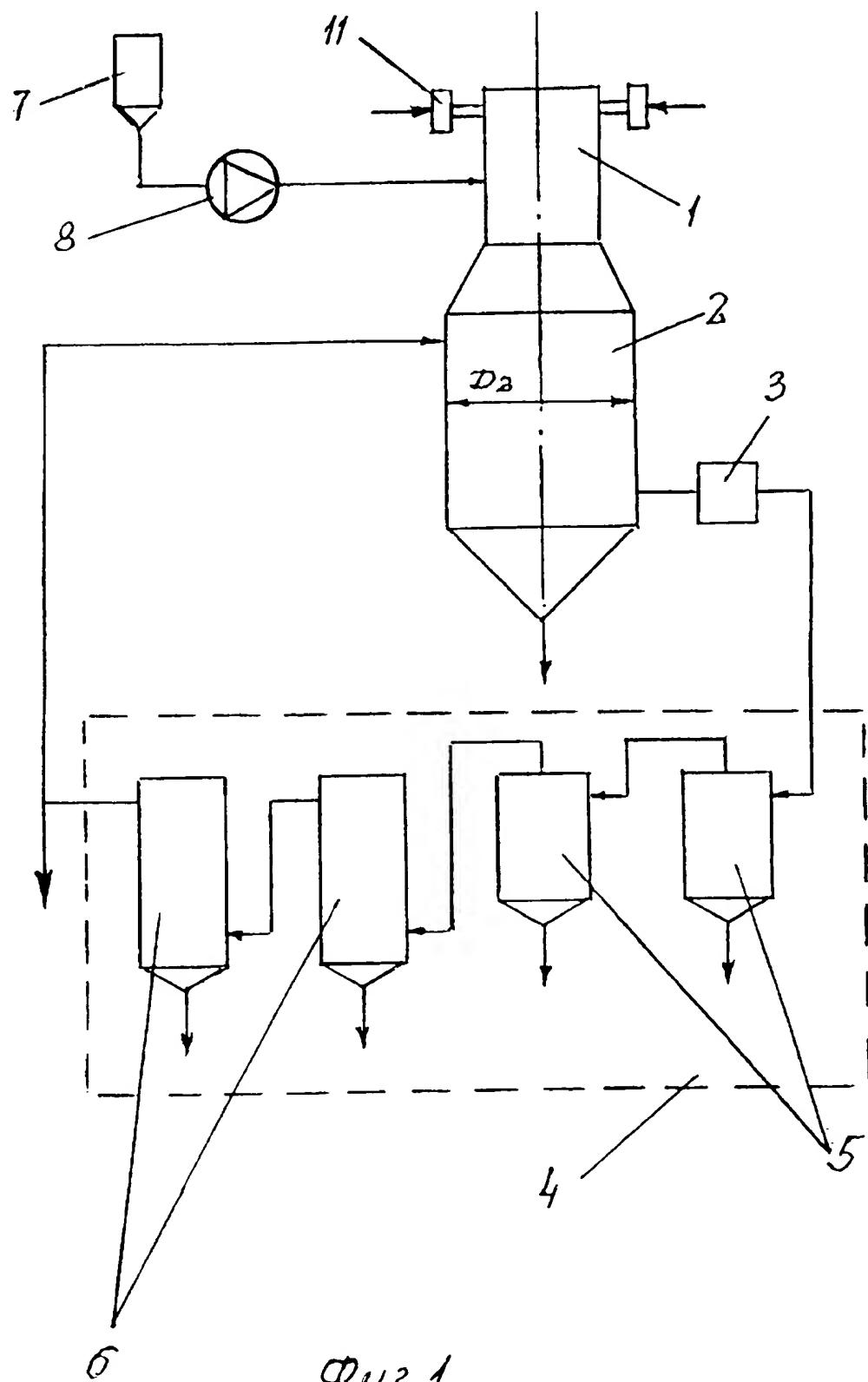
3. Плазмохимический реактор, содержащий осесимметричный корпус с выходным отверстием в нижней его части, генератор плазмы, установленный в верхней части корпуса, и форсунки для ввода исходных реагентов, размещенные ниже генератора плазмы на одном уровне, характеризующийся тем, что форсунки выполнены охлаждаемыми и размещены в полости корпуса равномерно в пределах центральной зоны его поперечного сечения, причем сопла форсунок направлены в сторону выходного отверстия.

4. Плазмохимический реактор по п.3, характеризующийся тем, что диаметр центральной зоны поперечного сечения корпуса, в котором установлены форсунки, составляет от 0,6 до 0,9 от внутреннего диаметра корпуса.

- 12 -

5. Плазмохимический реактор по п.3, х а -
р а к т е р и з у ю щ и й с я т е м , ч т о
форсунки выполнены водоохлаждаемыми.

5 6. Плазмохимический реактор по п.3,
х а р а к т е р и з у ю щ и й с я т е м ,
ч т о генератор плазмы выполнен, по крайней ме-
ре, в виде двух плазмотронов.

 $\Phi_{U2.1}$

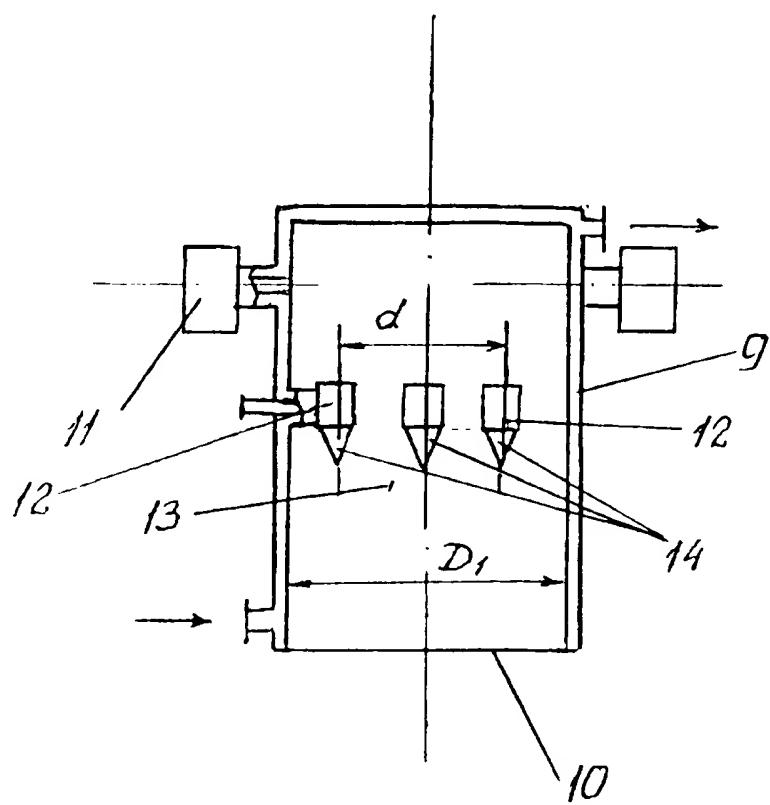


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 95/00254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**Int.Cl. 6 : C01G 23/047, C01G 23/07, B05B 7/18, B01J 2/00, H05B 7/20,
H05H 1/42**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**Int.Cl. 6 : C01G 23/047, C01G 23/07, B05B 7/18, B01J 2/00, H05B 7/20,
H05H 1/42**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | SU, A, 240691 (INSTITUT METALLURGII IMENI A.A. BAIKOVA AN SSSR), 25 August 1969 (25.08.69), primer, the claims --- | 1,2 |
| A | SU, A, 322960 (VSESOJUZNY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY I PROEKTNY INSTITUT TITANA), 12 February 1975 (12.02.75), the claims --- | 1,2 |
| A | Ofitsialny bjulleten Komiteta RF po patentam i tovarnym znakam "Izobretenya (zayavki i patenty)", N4, opubl. 10 February 1995 (10.02.95), VNIIPI (Moscow), Gorovoi M.A. et al. "Sposob polucheniya dioksida titana", page 35, column 2, the abstract of the application 94012451/26 --- | 1,2 |
| A | Nizkotemperaturnaya plazma, 4 "Plazmokhimicheskaya tekhnologiya" pod.redaktsiei V.D. Parkhomenko et al, 1991 "Nauka" Sibirske otstelenie (Novosibirsk), pages 210-213 --- | 1,2 -/- |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex

- * Special categories of cited documents
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 June 1996 (04.06.96)

Date of mailing of the international search report

15 July 1996 (15.07.96)

Name and mailing address of the ISA/ RU

Authorized officer

Faximile No

Telephone No

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 95/00254

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No |
| A | GB, A, 2271044 (OVERSEAS PUBLISHERS ASSOCIATION), 30 March 1994 (30.03.94), the abstract, figs. 1-5, the claims --- | 3-6 |
| A | DE, B2, 2351051 (AGA AB, LIDINGÖ), 11 November 1976 (11.11.76), the claims, figs. 1-2 --- | 3-6 |
| A | DE, B2, 2913464 (DEUTSCHE FORSCHUNGS-UND VERSUCHSANSTALT FÜR LUFT-UND RAUMFAHRT E.V.), 2 April 1981 (02.04.81), the claims, fig. --- | 3-6 |
| A | FR, A1, 2187699 (VSESOJUZNY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY I PROEKTNY INSTITUT TITANA), 18 January 1974 (18.01.74), the claims --- | 1,2,3 |
| A | US, A, 3475123 (PPG INDUSTRIES, INC.), 28 October 1969 (28.10.69), the claims, fig. 3 ----- | 1,2,3 |

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 95/00254

| A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: C01G 23/047, C01G 23/07, B05B7/18, B01J 2/00, H05B 7/20, H05H 1/42 | | |
|---|--|----------------------|
| Согласно международной патентной классификации (МПК-6) | | |
| B. ОБЛАСТИ ПОИСКА: Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-6 C01G 23/047, C01G 23/07, B05B 7/18, B01J 2/00, H05B 7/20, H05 H 1/42 | | |
| Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки: | | |
| Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, поисковые термины): | | |
| C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ | | |
| Категория | Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей | Относится к пункту № |
| A | SU, A, 240691 (ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ ИМЕНИ А.А. БАЙКОВА АН СССР), 25 августа 1969 (25.08.69), примр, формула | 1.2 |
| A | SU, A, 322960 (ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ ТИТАНА), 12 февраля 1975 (12.02.75), формула | 1.2 |
| A | Официальный бюллетень Комитета РФ по патентам и товарным знакам "Изобретения (заявки и патенты)", N4, опубл. 10 февраля 1995 (10.02.95), ВНИИПИ (Москва), Горовой М.А. и др. "Способ получения диоксида титана", стр.35, колонка 2, реферат к заявке 94012451/26 | 1.2 |
| A | Низкотемпературная плазма, 4. "Плазмохимическая технология" под.редакцией В.Д. Пархоменко и др., 1991 "Наука" Сибирское отделение (Новосибирск), стр. 210-213 | 1.2 |
| A | GB, A, 2271044 (OVERSEAS PUBLISHERS ASSOCIATION), 30 марта 1994 (30.03.94), реферат, фиг. 1-5, формула | 3-6 |
| <input checked="" type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы С. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении | | |
| <p>* Особые категории ссылочных документов:</p> <p>"A" документ, определяющий общий уровень техники</p> <p>"E" более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее</p> <p>"O" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.</p> <p>"R" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p> <p>"T" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения</p> <p>"X" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень</p> <p>"Y" документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории</p> <p>"&" документ, являющийся патентом-аналогом</p> | | |
| Дата действительного завершения международного поиска 04 июня 1996 (04.06.96) | Дата отпранки настоящего отчета о международном поиске 15 июля 1996 (15.07.96) | |
| Наименование и адрес Международного поискового органа: Всероссийский научно-исследовательский институт институт государственной патентной экспертизы, Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1 Факс: 243-3337, телеграф: 114818 ПОДАЧА | Уполномоченное лицо: О. Воль Н. Пономарева Телефон №: (095)240-5888 | |

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 95/00254

| С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ | | |
|--|---|----------------------|
| Категория | Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей | Относится к пункту № |
| A | DE, B2, 2351051 (AGA AB, LIDINGO), 11 ноября 1976 (11.11.76), формула, фиг. 1-2 | 3-6 |
| A | DE, B2, 2913464 (DEUTSCHE FORSCHUNGS-UND VERSUCHSANSTALT FÜR LUFT-UND RAUMFAHRT E.V.), 02 апреля 1981 (02.04.81), формула, фиг. | 3-6 |
| A | FR, A1, 2187699 (VSESOJUZNY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY I PROEKTNY INSTITUT TITANA), 18 января 1974 (18.01.74), формула | 1,2,3 |
| A | US, A, 3475123 (PPG INDUSTRIES, INC.), 28 октября 1969 (28.10.69), формула, фиг.3 | 1,2,3 |